

## Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung einer Celluloselösung

**Patent number:** DE10016307

**Also published as:**

**Publication date:** 2001-10-18

 WO0174906 (A)

**Inventor:**

**Applicant:** THUERINGISCHES INST TEXTIL (DE)

**Classification:**

- **international:** D01F2/24; D01D1/00; C08B1/00; D21C5/00; D21J3/00;  
B01D71/20; D04H1/00

- **european:** C08B1/00B; C08L1/02; D01F2/00

**Application number:** DE20001016307 20000331

**Priority number(s):** DE20001016307 20000331

[Report a data error](#) [he](#)

### Abstract of DE10016307

The invention relates to a method for producing and processing a cellulose solution which is obtained by dissolving the cellulose in a tertiary piperidonyl amine oxide, preferably piperidonyl NMMO. The cellulose dissolved in this manner is subsequently shaped, coagulated and the solvent is removed. The tertiary amine oxide in said method is N-methylmorpholine-N-oxide (NMO). The piperidonyl NMMOs are produced from aqueous NMMO and piperidone by the distillation of water. Temperatures of between 60 and 130 DEG C are preferably used during the production of the cellulose solution.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 100 16 307 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**D 01 F 2/24**  
D 01 D 1/00  
C 08 B 1/00  
D 21 C 5/00  
D 21 J 3/00  
B 01 D 71/20  
D 04 H 1/00

(21) Aktenzeichen: 100 16 307.6  
(22) Anmeldetag: 31. 3. 2000  
(43) Offenlegungstag: 18. 10. 2001

**DE 100 16 307 A 1**

(71) Anmelder:  
Thüringisches Institut für Textil- und  
Kunststoff-Forschung e.V., 07407 Rudolstadt, DE

(72) Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung einer Celluloselösung

(57) Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung einer Celluloselösung, welche durch Lösen der Cellulose in einem tertiär Aminoxid-Piperidonat, vorzugsweise NMMO-Piperidonat, entsteht. Die so gelöste Cellulose wird anschließend verformt, koaguliert und das Lösungsmittel entfernt.

Das tertiäre Aminoxid ist dabei N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMO). Die NMMO-Piperidonate werden aus wässrigem NMMO und Piperidon durch Abdestillation von Wasser hergestellt. Bei der Herstellung der Celluloselösung kann vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 60 und 130°C gearbeitet werden.

**DE 100 16 307 A 1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung einer Celluloselösung, welche durch Lösen der Cellulose in einem tertiar Aminoxid-Piperidonat, vorzugsweise NMMO-Piperidonat, entsteht.

5

## Stand der Technik

[0002] Die Vorteile der Nutzung nachwachsender Rohstoffe zur Produktion von Kunststoffen, Fasern und Folien sind hinreichend bekannt.

10 [0003] Seit über 100 Jahren dient Cellulose, welche aus Pflanzen gewonnen wird, der Erzeugung von textilen Formkörpern, z. B. Fasern, Filamente oder Folien. Viele Jahrzehnte dominierten dabei Verfahren, bei denen die Cellulose chemisch verändert werden musste, bevor sie in Lösung ging, durch entsprechende Formwerkzeuge extrudiert und wiederum chemisch umgewandelt zu werden. Das dabei am meisten benutzte Verfahren war das Viskoseverfahren, bei dem eine Vielzahl von umweltbelastenden Chemikalien, Neben- und Abprodukten sowie resourcenintensiven Prozessgestaltung eine Rolle spielen. Lange war man auf der Suche nach geeigneten Direktlösungsmittern der Cellulose. Ein solches System, das auch industriell nutzbar gemacht wurde, ist eine wässrige Lösung eines tertären Aminoxides, z. B. N-Methylmorpholin-N-oxid, im weiteren NMMO, (z. B. US 4324593, US 4290815, DD 218 104). Die nach solchen Verfahren erzeugten Fasern bekamen den Gattungsbegriff LYOCCELL. Ein entscheidender Nachteil dieses Systems ist die relativ hohe Viskosität der Spinnmassen, die einen Transport innerhalb eines Prozesses nur unter definierten, technisch nicht einfachen Bedingungen gestattet. Außerdem verlangt hier der Löseprozess eine exakte aufwendig zu realisierende Temperaturführung, um den für die Löseprozeß bestimmenden Restwassergehalt einstellen zu können (EP 0668941, EP 0662204).

20 [0004] In DE 28 48 471 wurde für das System N-Oxid/Cellulose zur Senkung der Viskosität vorgeschlagen, eine aprotische organische Flüssigkeit mit einem Dipolmoment von mehr als 3,5 Debye zuzusetzen. Nachteilig daran ist, dass diese aprotischen Verbindungen eine für den technisch realisierbaren Löseprozess zu hohe Flüchtigkeiten besitzen.

25 [0005] Auch in US 5362867 sowie in US 5929228 wurden veränderte Lösungssysteme vorgestellt. Im ersten benutzt man dabei neben dem bekannten N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) eine Mischung aus rückgewonnenem Caprolaktam der Polyamidherstellung. Die Abhängigkeit zu vorgelagerter Produktion und damit verbundener möglicher Inhomogenitäten durch mögliche Verunreinigungen wirken sich nachteilig auf die weiteren Verfahrensschritte aus.

30 [0006] In US 5929228 wird der Weg gegangen, neben dem NMMO bestimmte Anteile eines Gemisches aus N-Methylol-Caprolaktam und Tetra-Methylammoniumchlorid zum Lösemittelsystem zu geben. Die technische, arbeitsschutzmäßige sowie ökologische Beherrschung eines solchen Systems ist aufgrund der komplizierten Eigenschaften, vor allem des Tetra-Methylammoniumchlorides, sehr aufwendig.

35 [0007] Die Verwendung von am Stickstoff unsubstituierten bzw. mit Alkylgruppen monosubstituierten Carbonsäureamiden als Co-Lösungsmittel wird in der WO 99/60026 beschrieben, wobei die Alkylgruppen nicht mehr als 4 C-Atome aufweisen dürfen. Diese Substanzen neigen in Verbindung mit NMMO zur Bildung von gut kristallisierenden Komplexen, die beim Abkühlen der damit hergestellten Celluloselösungen zu einem nachteiligen Einfrieren der Lösung, verbunden mit einer partiellen Gellierung, führen. Besonders nachteilig ist, daß beim Auftauen der eingefrorenen Celluloselösung diese beim Einfrieren gebildeten Gelstrukturen erst durch Einwirkung von Scherkräften und Wärme in einem für die Weiterverarbeitung geeigneten Lösungszustand zurückversetzt werden müssen.

[0008] Es ist Ziel der Erfindung, diese Nachteile von Celluloselösungen zu beseitigen.

40 [0009] Überraschenderweise konnte gefunden werden, dass sich Cellulose in tertiar Aminoxid-Piperidonaten, vorzugsweise NMMO-Piperidonaten, löst und sich aus diesen vorteilhaften Lösungen durch Verformung, Koagulation und anschließende Entfernung des Lösungsmittels Formkörper herstellen lassen. Offenbar ist dieser Vorteil dadurch begründet, dass die Piperidonate eine günstigere innere Struktur der Celluloselösung bewirkt.

45 [0010] Gegenüber den bekannten Lösungen auf Basis NMMO neigen die Lösungen auch bei starker Abkühlung nicht zur Kristallisation und zeichnen sich darüber hinaus, in Folge des im Vergleich größeren Molekülvolumens der Piperidonate und des damit verbundenen größeren Abstandes zwischen den solvatisierten Cellulosemolekülen, durch eine geringere Strukturviskosität aus.

50 [0011] Piperidon ist ein amphiprotisches cyclisches Lösungsmittel mit 5 in einem Ring angeordneten CH<sub>2</sub>-Gruppen. Piperidon bildet über Wasserstoffbrückenbindungen mit tertären Aminoxiden Komplexe mit unterschiedlicher Zusammensetzung, die, unabhängig ob das Piperidon im Komplex als Lactam oder in seiner tautomeren Form als Lactim vorliegt, als Piperidonate bezeichnet werden.

55 [0012] Zu ihrer Herstellung wird wasserhaltiges NMMO mit Piperidon vermischt und unter Zuführung von Wärme aus der Lösung im Vakuum über eine zwischengeschaltete Kolonne das Wasser abgezogen. Beim Abkühlen entsteht eine sinterpartige Schmelze aus der mit großer Verzögerung bei tieferen Temperaturen je nach Zusammensetzung NMMO-Piperidonat bzw. NMMO-Piperidonat-Gemische auskristallisieren.

[0013] Als Lösungsmittel für Cellulose sind solche Piperidonate bzw. Piperidonat-Gemische geeignet, deren Gehalt an Piperidon 60 Gew.-% nicht überschreitet.

60 [0014] Die Lösung der Cellulose kann erfolgen durch

- a) Piperidonate mit einer definierten Zusammensetzung, hergestellt aus wässrigem NMMO und Piperidon durch Abdestillation des Wassers und anschließende Reinigung durch Umkristallisation,
- b) Piperidonat-Gemische, hergestellt aus wässrigem NMMO und Piperidon durch Abdestillation des Wassers bis zur Erreichung einer für Cellulose ausreichenden Lösequalität.

[0015] Die Piperidonate bzw. die Piperidonat-Gemische können Verdünnungsmittel enthalten.

[0016] Die in den Lösungen gegebenenfalls noch enthaltenen Verdünnungsmittel können aprotische organische Lö-

# DE 100 16 307 A 1

sungsmittel, wie z. B. Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und Dimethylacetamid, oder amphiprotische Lösungsmittel, wie z. B. das Piperidon und/oder Wasser und/oder niedere Alkohole, oder das tertiäre Aminoxid selbst sein.

[0017] Durch den um mehr als 150°C höheren Siedepunkt des Piperidons gegenüber Wasser kann die Zusammensetzung des Piperidonates technisch sicher realisiert werden. 5

[0018] Cellulosematerialien, die im Prozess verwendet werden, sind bevorzugt Chemiefaserzellstoff, Baumwoll-Linters, Nadelholzsulfit-, Nadelholzsulfat und/oder Laubholzzellstoffe aus dem Sulfit- oder Sulfataufschlussverfahren unterschiedlicher Polymerisationsgrade. Dabei kann der Zellstoff eines oder in Form von Mischungen verschiedener Polymerisationsgrade eingesetzt werden. Ebenso sind Zellstoffe behandelt mit Druckexplosionstechnik, Elektronenstrahlen oder Enzymen einsetzbar. 10

[0019] Zur besseren Veranschaulichung der Erfindung soll im Weiteren in einer besonders vorteilhaften Ausführungsform gemäß (b) beschrieben werden, wie eine Celluloseslösung hergestellt, zu Fasern verformt, die Cellulose durch Einwirkung eines Koagulationsmediums regeneriert sowie das Lösungsmittel ausgewaschen und zurückgewonnen wird. Als tertiäres Aminoxid wird NMNO verwendet. 15

[0020] Ausgangspunkt bilden Zellstoffe, wie sie im vorher beschriebenen Teil genannt wurden. Der Zellstoff wird einer Vorbehandlung unterzogen, um eine bessere Zugänglichkeit zum Lösungsmittel bzw. dessen Vorstufe zu sichern. Dabei kann der Zellstoff mechanisch mit Hilfe von Shreddern oder Mühlen zerkleinert werden und in dieser Form zugesetzt werden. Eine andere Variante der Vorbehandlung des Zellstoffes ist, dass dieser in einer wässrigen Lösung durch intensive Scherung zerkleinert wird und die so entstandene Zellstoffpulpe anschließend durch Entwässerung auf einen definierten Feuchtegehalt eingestellt wird, bevor er mit dem Lösemittelsystem in Berührung kommt. Dabei kann der Zellstoff in der Phase der wässrigen Behandlung mit den Aufschluss und die Zugänglichkeit der Cellulose begünstigenden Chemikalien (Laugen, Säuren, Tensiden) bzw. Enzymen behandelt werden. 20

[0021] Im ersten Stadium wird durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Mischen der Komponenten Wasser, NMNO, Piperidon und Cellulose eine Maische hergestellt. Die Cellulosekonzentration der Maische liegt üblicherweise zwischen 4 und 23% (Masse). Neben der Cellulose können weitere, lösliche oder unlösliche, organische oder anorganische Verbindungen, wie zum Beispiel Pigmente, Farbstoffe, Ionenaustauscher, Ruß, Stabilisatoren, keramische Pulver, zugesetzt werden. 25

[0022] Die so entstandene Maische wird in einem Verdampfer unter Anlegen eines Vakuums mit entsprechender Temperaturführung geschert. Dabei ist es unbedeutend, ob der Apparat nach dem Prinzip eines Dünnschichters oder sonstigen Wellenapparates gestaltet ist. Erfindungsgemäß kann bei Temperaturen zwischen 60–140°C, vorzugsweise bei 80–130°C, und Unterdrücken von 30–150 mbar gearbeitet werden. 30

[0023] Die Cellulosekonzentration in der Lösung liegt zwischen 5 und 25%.

[0024] Zur weiteren zusätzlichen thermischen Stabilisierung und Unterdrückung eines Kettenabbaus der Cellulose, vor allem bei höheren Temperaturen, kann man Stabilisatoren, wie z. B. Gallussäurepropylester, vorzugsweise bis zu einem Gehalt von 1% bezogen auf Cellulose, in die Spinnlösung einbringen. Die erhaltene Spinnlösung wird über eine temperierte Transportleitung mit Hilfe einer Pumpe über ein Filterorgan gedrückt und anschließend über ein Formwerkzeug direkt oder durch einen Luftspalt in ein Fällbad geleitet. Die anschließende Wäsche vom anhaftenden Lösungsmittel NMNO/Piperidon geschieht mit Wasser, welches im Gegenstromprinzip die Konzentration des Spinnbades steuert. Eine übliche, für cellulösische Fasern/Filamente bekannte Nachbehandlungsprozedur schließt sich an [Avivieren, Trocknen, ggf. (dazwischen) Bleichen und Schneiden]. 35

[0025] Das Fällbad, bestehend aus NMNO, Piperidon und als direktes Koagulationsmedium Wasser und/oder niedermolekulare Alkohole, wird zur Wiederaufarbeitung gegeben. Die Wiederaufarbeitung schließt die Prozesse der Entfernung von ungelösten Fremdstoffen über Filter sowie von gelösten Fremdstoffen über Anionen- und Kationentauschharzen sowie die Aufkonzentrierung durch Verdampferanlagen ein. Das so erhaltene regenerierte Gemisch kann wiederum der Stufe der Maischeherstellung in der benötigten Konzentration zur Verfügung gestellt werden. Das anfallende Konzentrat aus der Stufe der Koagulationsmittelverdampfung wird ebenfalls im Kreislauf der Waschstufe nach dem Koagulationsbad wiederzugeführt. 40

[0026] Durch die beschriebene Kreislaufführung ist es möglich, die Rückgewinnungsquote für NMNO und Piperidon auf ≥ 99,5% einzuhalten. 45

[0027] Die einzelnen Prozeßstufen bei der vorgenannten Verfahrensausführung sind somit: 50

- Aufbereitung bzw. Vorbehandlung des cellulösen Ausgangsmaterials zur Verbesserung der Zugänglichkeit bzw. der Löseeigenschaften,
- Mischen und Homogenisieren der Cellulose in einer Lösungsmittelvorstufe,
- Entfernen von Wasser durch Verdampfen bei Unterdruck und Scherung gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer Stabilisatoren,
- Transport und Filtration der Lösung durch Rohrleitungen, Lagerbehälter, Filtrationseinrichtungen,
- Extrusion der erhaltenen Celluloseslösung durch ein Formwerkzeug direkt oder unter Zwischenschaltung eines Luftspaltes in ein wässriges oder alkoholhaltiges Fällbad mit anschließender Wäsche zur Entfernung des Lösungsmittels,
- Applikation des erhaltenen Celluloseformkörpers zur Prägung spezieller Eigenschaften,
- das erhaltene Fällbad durch Säuberung und Aufkonzentrierung wieder in die entsprechende Qualität der eingesetzten Lösungsmittelvorstufe gebracht wird.

# DE 100 16 307 A 1

## Beispiele

### Beispiel 1

- 5 [0028] 350 g NMMNO, 55 g Wasser und 310 g Piperidon werden in einem Rotationsverdampfer auf 120°C erwärmt und das Wasser unter langsamem Anlegen von Vakuum abdestilliert. Der Destillationsrückstand (NMMO-Piperidonat) wird auf 70°C abgekühlt. In die erhaltene sirupartige Schmelze werden 90 g eines fein gemahlenen Zellstoffs DP 480 eingebbracht und anschließend mit einem Propellerrührer intensiv vermischt. 250 g der homogenen Zellstoffsuspension werden in einem Duplexlaborknete der Firma IKA eingetragen und bei 110°C Innentemperatur und einer Wellendrehzahl von 20 U/min 20 min geschert. Es entsteht eine klare viskose Celluloselösung, die bei Abkühlen auf Raumtemperatur nicht kristallisiert und einfriert.

### Beispiel 2

- 15 [0029] Es werden 370 g Zellstoff mit einem Cuoxam DP von 520 in einem Gemisch aus 1830 g NMNO, 774 g Piperidon und 720 g Wasser homogenisiert. Die Temperatur des Gemisches beträgt 50°C. Die entstandene homogene Maische wird unter Scherung, Wärmezufuhr und unter Anlegen eines Vakuums solange behandelt, bis eine homogene Lösung der Cellulose beobachtet wird. Der Prozess lief bei einem Endvakuum von 30 mbar und einer Temperatur der Reaktionsmasse von max. 95°C ab.
- 20 [0030] Die erhaltene Celluloselösung wurde analysiert und mit folgenden Parametern charakterisiert:  
Cellulosegehalt: 11,8%  
Wassergehalt: 4,5%  
NMNO-Piperidonategehalt: 83,7%  
Mikrobild: keine sichtbaren Teilchen bei 50-facher Vergrößerung im Mikroskop
- 25 Viskosität: 4200 Pa · s  
Schmelzpunkt: kleiner 30°C  
[0031] Die erhaltene Lösung wurde bei einer Temperatur von 80°C durch eine Spindüse gepresst und durch einen Luftspalt in ein Fäßbad aus Wasser eingesponnen. Der Lochdurchmesser der Düsenbohrungen betrug 75 µm, die Spinngeschwindigkeit 36 m/min. Das entstandene Faserkabel wurde ausgewaschen, geschnitten und präpariert.
- 30 [0032] Die textilphysikalischen Werte wurden wie folgt gemessen:  
Titer: 0,13 tex  
Festigkeit trocken/nass: 45/36 cN/tex  
Dehnung trocken/nass: 12/13%  
Schlingeneißkraft: 14,5 cN/tex
- 35 Nassmodul: 250 cN/tex

### Vergleichsbeispiel 2

- [0033] Es wurde eine Celluloselösung analog Beispiel 2, jedoch ohne die Piperidonkomponente, hergestellt.  
40 [0034] Im Einzelnen wurden zu einer Maische homogenisiert: 370 g Cellulose, 2389 g NMNO und 776 g Wasser.  
[0035] Die Abdampfbedingungen entsprachen denen des Beispiels 1; es wurden 400 g Wasser abgedampft.  
[0036] Die erhaltene Lösung wurde wie folgt charakterisiert:  
Cellulosegehalt: 11,8%  
Wassergehalt: 12,0%  
45 NMNO-Gehalt: 76,2%  
Mikrobild: keine sichtbaren Teilchen bei 50-facher Vergrößerung im Mikroskop  
Viskosität: 6500 Pa s  
Schmelzpunkt: 72°C  
[0037] Die analog ermittelten Faserwerte nach den selben Bedingungen der Erspinnung stellten sich wie folgt dar:  
50 Titer: 0,13 tex  
Festigkeit trocken/nass: 41/35 cN/tex  
Dehnung trocken/nass: 12/13,5%  
Schlingeneißkraft: 12,4 cN/tex  
Nassmodul: 235 cN/tex

### Beispiel 3

- 55 [0038] Analog wie Beispiel 2 wurden folgende Komponenten homogenisiert:  
[0039] 350 g Zellstoff, Cuoxam DP 500, 1417 g NMNO, 500 g Wasser, 1199 g Piperidon, 2 g Gallussäurepropylester.  
60 [0040] Die anschließende Behandlung der homogenisierten Maische unter den Bedingungen des Beispiels 1 wurde so lange durchgeführt, bis 500 g Wasser abdestilliert waren.  
[0041] Die erhaltene Lösung wurde wie folgt charakterisiert:  
Cellulosegehalt: ca. 12%  
NMNO-Piperidonategehalt: ca. 88%  
65 Mikrobild: keine sichtbaren Teilchen bei 50-facher Vergrößerung im Mikroskop  
Viskosität: 4520 Pa s  
Schmelzpunkt: kleiner 25°C °C

# DE 100 16 307 A 1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Basis von Cellulose, dadurch gekennzeichnet, dass Cellulose in tertiär Aminoxid-Piperidonaten gelöst, anschließend verformt, koaguliert und das Lösungsmittel entfernt wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Aminoxid N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMO) ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die NMMO-Piperidonate aus wässrigen NMMO und Piperidon durch Abdestillation von Wasser hergestellt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die NMMO-Piperidonate eine ganzzahlige und/oder gebrochenzahlige molare Zusammensetzung besitzt und einzeln oder als Gemische eingesetzt werden. 10
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Cellulose mit einem mittleren Molekulargewicht von 40000 bis 350000 eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen von Cellulosen verschiedener Molekulargewichte eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Cellulose Zellstoffe eingesetzt werden, die aus Hart- oder Weichhölzern nach dem Sulfit-, Sulfat-, oder dem Organocell-Verfahren hergestellt wurden. 15
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Cellulose Baumwoll-Linters eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulose mit Enzymen, Bestrahlungs- oder einer Explosionstechnik behandelt wird. 20
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellstoff bzw. der Baumwoll-Linters vor dem Löseprozess geshreddert und/oder gemahlen wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellstoff bzw. der Baumwoll-Linters vor dem Löseprozess geshreddert und/oder gemahlen, in wässriger Phase mit Chemikalien (Laugen, Säuren, Tenside) bzw. aufschließend mit Enzymen behandelt, durch intensive Scherung nochmals zerkleinert und die so entstandene Zellstoffpulpe anschließend durch Entwässerung auf einen definierten Feuchtegehalt eingestellt wird. 25
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass neben der Cellulose noch andere, im System lösliche oder unlösliche, organische oder anorganische Verbindungen, wie Pigmente, Farbstoffe, Ionenaustauscher, Ruß, keramische Pulver, zugesezt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein oder mehrere Stabilisatoren zugesetzt werden. 30
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisator NaOH zum Einsatz kommt.
15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisatorgemisch NaOH und Gallussäure-propylester zum Einsatz kommt.
16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisator aldehydgruppenbindende Substanzen, wie Hydrazinderivate, Semicarbazide, Hydroxylamin bzw. deren Salze zugegeben werden. 35
17. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungsherstellung unter Vakuum und Scherung in einem handelsüblichen Dünnschichtapparat oder einem ein- oder mehrwelligen Reaktor mit Misch- und Scherwirkung erfolgt.
18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Scherraten zwischen 100–10000 l/s liegen. 40
19. Verfahren nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Celluloselösung eine Konzentration von 5 bis 25% Cellulose enthält.
20. Verfahren nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass neben dem NMMO-Piperidonaten ein oder mehrere Verdünnungsmittel in der Celluloselösung enthalten sind. 45
21. Verfahren nach Anspruch 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass ein Verdünnungsmittel Wasser ist.
22. Verfahren nach Anspruch 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass ein Verdünnungsmittel ein aprotisches organisches Lösungsmittel ist.
23. Verfahren nach Anspruch 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass ein Verdünnungsmittel ein amphiprotisches Lösungsmittel ist. 50
24. Verfahren nach Anspruch 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der Celluloselösung mit Temperaturen zwischen 20 und 140°C, vorzugsweise zwischen 60 und 130°C, gearbeitet wird.
25. Verfahren nach Anspruch 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass alle Rohrleitungen und/oder Apparate, in denen sich Celluloselösung befinden, aktiv oder passiv temperiert werden, wobei die Temperatur zwischen 50 und 140 °C liegen kann. 55
26. Verfahren nach Anspruch 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der aus dem Formwerkzeug austretende Lösungsstrahl direkt in das Fällbad geleitet wird.
27. Verfahren nach Anspruch 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der aus dem Formwerkzeug austretende Lösungsstrahl vor Eintritt in das Fällbad durch einen Luftspalt geleitet wird.
28. Verfahren nach Anspruch 1 bis 25 und 27, dadurch gekennzeichnet, dass der aus dem Formwerkzeug austretende Lösungsstrahl vor Eintritt in das Fällbad durch einen Luftspalt geleitet und mit Hilfe eines bewegten gasförmigen Mediums, das gegebenenfalls Zusatzstoffe enthält, temperiert wird. 60
29. Verfahren nach Anspruch 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungstemperatur im Formwerkzeug zwischen 20°C und 140°C liegt.
30. Verfahren nach Anspruch 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass das Fällbad aus Wasser und/oder Alkohol und Piperidon und tertiärem Aminoxid besteht. 65
31. Verfahren nach Anspruch 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass aus den Celluloselösungen Fasern, Filamente, Folien, Faservliese und Membrane hergestellt werden.

# DE 100 16 307 A 1

32. Verfahren nach Anspruch 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper mechanisch und/oder chemisch und/oder thermisch behandelt werden.
33. Verfahren nach Anspruch 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene Fällbad durch mechanische Filtration und/oder Aktivkohlebehandlung und/oder Ionentauscherstufen, bestehend aus kationen- und/oder anionenaktive Austauschersäulen oder Membranmodulen, gereinigt wird.
34. Verfahren nach Anspruch 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungsmittelrückgewinnung durch eine Vakuumeindampfanlagen und/oder Membrananlagen erfolgt.
35. Verfahren nach Anspruch 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die bei dem Celluloseprozess gegebenenfalls anfallenden Kondensate im Waschprozess eingesetzt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65